

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—64774

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 10/40  
// H 01 M 4/60  
6/04

識別記号

庁内整理番号  
6821—5H  
2117—5H  
7239—5H

④ 公開 昭和58年(1983)4月18日  
発明の数 1  
審査請求 有

(全 17 頁)

## ⑭ 化学的電源

② 特 願 昭56—161906

② 出 願 昭56(1981)10月9日

⑦ 発 明 者 ヴィタリー・ドミトリエヴィツ  
チ・ポホデンコ  
ソヴィエト連邦キエフ・ウリツ  
サ・アンリ・バルビユーサ22—  
26ケーヴィ24

⑦ 発 明 者 ウヤチエスラフ・グリゴリエヴ  
イツチ・コシエチコ  
ソヴィエト連邦キエフ・プロス  
ペクト・ヴォスソエディネニア  
13エイ・ケーヴィ137

⑦ 発 明 者 ウラディミール・イリツチ・バ  
ルチュク  
ソヴィエト連邦キエフ・ウリツ  
サ・ピータースカヤ4ケーヴィ  
8

⑦ 出 願 人 インステテユート・フィジイ  
エスコイ・ヒミイ・イメニ・エ  
ル・ヴィ・ピサルゼフスコゴ・  
アカデミイ・ナウク・ウクライ  
ンスコイ・エスエスアール  
ソヴィエト連邦キエフ・プロス  
ペクト・ナウキ31

⑦ 代 理 人 弁理士 中村稔 外4名  
最終頁に続く

## 明 細 書

1 発明の名称 化学的電源

## 2 特許請求の範囲

(1) 有機溶媒を基礎とする電解液中に溶解された活物質を含む陰極と、陽極と、陰極を陽極から隔離するための隔膜とを有する化学的電源において、陰極活物質が芳香族アミンの安定なカチオン基または複素環式化合物の安定なカチオン基または芳香族含酸素化合物の安定な電気的中性基または芳香族含窒素化合物の安定な電気的中性基であり、かつ陽極がやはり有機溶媒を基礎とする電解液中に溶解された活物質を含み、該陽極活物質が芳香族化合物の安定なアニオン基であることを特徴とする化学的電源。

(2) トリニトロリルアミンの安定なカチオン基またはN,N,N',N'-テトラメチルベンジジンの安定なカチオン基またはトリニトロプロモトリフェニルアミンの安定なカチオン基を芳香族アミンの安定なカチオン基として使用することを特徴とする、特許請求の範囲第(1)項記載の化学

的電源。

(3) N, N'-ジメチルフェナジンの安定なカチオン基またはN, N'-ジフェニルフェナジンの安定なカチオン基またはメチルフェノチアジンの安定なカチオン基またはチアントレンの安定なカチオン基を複素環式化合物の安定なカチオン基として使用することを特徴とする、特許請求の範囲第(1)項記載の化学的電源。

(4) 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(2', 6'-ジ-tert-ブチルキノベンジル)フェノキシルの安定な電気的中性基または2, 2', 6, 6'-テトラ-tert-ブチルインドフェノキシルの安定な電気的中性基を芳香族含酸素化合物の安定な電気的中性基として使用することを特徴とする、特許請求の範囲第(1)項記載の化学的電源。

(5) ジフェニルピクリルヒドラジルの安定な電気的中性基またはトリフェニルベルグジルの安定な電気的中性基を芳香族含窒素化合物の安定な電気的中性基として使用することを特徴とする、特許請求の範囲第(1)項記載の化学的電源。

(6) アントラセンの安定なアニオン基またはベンゾフェノンの安定なアニオン基またはナフタレンの安定なアニオン基を芳香族化合物の安定なアニオン基として使用することを特徴とする、特許請求の範囲第(1)項記載の化学的電源。

### 3 発明の詳細な説明

本発明は化学的電源に関するものであり、特に有機溶媒を基礎とする電解液を用いる化学的電源に関する。

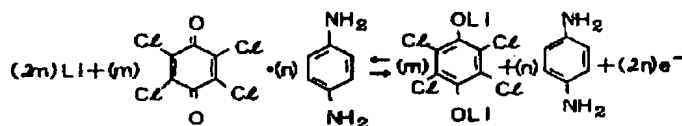
本発明は、電子装置用の独立電源を与えるために利用することができる。

現在、有機溶媒を基礎とする電解液を用いる化学的電源が広範囲に使用されている。しかし、公知の化学的電源は動作特性が良くない。このため、良好な動作特性を有する新規な化学的電源の開発が急務である。

リチウム陽極と、陰極と、陰極を陽極から隔離するようになっている隔離板と、有機溶媒を基礎とする電解液とを有する電気化学的電流発生セルは当業界で公知である（米国特許第3,804,675号）。

電気化学的電流発生セル中に混合される。炭酸プロピレン、ア-ブチラクトン、織膜メチルのような有機溶媒が用いられる。電解液は軽金属塩をも含有する。該軽金属塩としては、軽金属の過塩素酸塩、テトラクロロアルミン酸塩、テトラフルオロ硼酸塩が用いられる。

該電気化学的電流発生セル内で進行する電気化学的反応

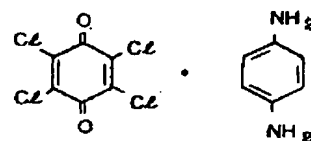


によつて隔離板（陰極を陽極から隔離する隔膜）が生成する。

リチウム-クロルアニル塩からなるかかる隔離板はリチウムイオンがセル陰極へ移動することを可能にするが、同時に、陰極と陽極との間に電子バリアーを保持する。

上述のセルの最大起電力は3.35Vである。該電気化学的電流発生セルは一時使用用に設計され

電気化学的電流発生セルに用いられている陰極は有機受容体と有機供与体とからなる有機錯体である。受容体には、クロルアニル、ブロムアニルまたはヨードアニルのようなハロゲン化合物が含まれる。p-フエニレンジアミン、3, 8-ジアミノピレン、ジメチルアニリン、テトラメチル-p-フエニレンジアミンまたは3, 10-ジアミノピレンのような化合物は供与体として使用できる。上記特許明細書中に記載されているように、受容体と供与体との好ましい組合わせは下記のクロルアニルとp-フエニレンジアミンとからなる錯体化合物である：



ハロゲン化合物は有機溶媒に可溶であるという事実にも拘らず、該錯体化合物は概して有機溶媒に不溶である。この理由のため、該錯体化合物は、有機溶媒を基礎とする電解液に溶解せずにこの電

ている。

当業界では、アルカリ金属またはアルカリ土類金属からなる陽極と、陰極と、隔離板（陰極を陽極から隔離する隔膜）と、有機溶媒を基礎とする電解液とを有する電気化学的電流発生セルも公知である（米国特許第3,578,500号）。

上記特許に記載されているように最も好ましい陽極用物質は金属リチウムである。陰極活物質（減極剤）として、このセルは、例えばN, N, N', N'-テトラメチルジイモニウムジフエノキノン二過塩素酸塩のような、電解液に可溶な有機アミンの第四級塩；N, N, N', N'-テトラ-（p-ジエチルアミノフェニル）-p-フエニレンジアミンのテトラカチオン；幾つかの通常の酸化状態を有する金属の錯体；9, 10-フエナントロリン第一鉄過塩素酸塩；ジトリフルオロメチルエチレンジチオラトNi, Cr, Co；テトラシアノエチレン；塩化スルフィルを用いる。

“活物質”とは、電流発生反応に於て電気化学的レドックス転化を直接うける個々の物質または

その部分を意味する。

陰極活性物質は、過圧下の二酸化硫黄である有機溶媒に溶解されるか、あるいは共溶媒の1つに溶解される。1個または2個の非共有電子対を含む、周期表のIII A族、IV A族、V A族、VI A族の元素の有機化合物、すなわちエーテル、アミン、炭酸エステルなどが共溶媒として用いられる。

液体二酸化硫黄を基礎とする電解液または有機共溶媒を含む二酸化硫黄を基礎とする電解液は、軽金属塩、好ましくはリチウムの過塩素酸塩、ハロゲン化物をも含有する。その他に、トリクロロ酢酸、酸などのような有機酸のリチウム塩も使用することができる。共溶媒を用いる場合の電解液を調製するには、塩の有機溶媒溶液を常圧下または過圧下に於て二酸化硫黄で飽和させる。

陰極を陽極から、隔離しかつリチウムと溶存減極剤との直接の化学反応を妨害する隔離板は、二酸化硫黄と陽極との間の直接の相互作用下で生成する不動態化膜である。この不動態化膜はイオン透過性隔離板のように機能する。かくして、二酸

化硫黄はかかるセルの主要な一体成分を与える。

上記特許では、化学的に生成される隔離板と共に、陰極の陽極からの機械的隔離を達成するため、ダクロン隔離板をも使用する。

溶存減極剤を用いる該電気化学的電流発生セルは本質的に一次電源として作動することができ、二次電源として用いられるときはずっと悪い。

一次電源とは、一時使用用に設計された不可逆セル（電池）を意味し、二次電源とは、反復使用用に設計された可逆的電流発生セル（蓄電池）を意味する。

前記特許に明記されたかかるセルの放充電サイクルの最大数は8である。上記電気化学的電流発生セルの起電力は減極剤の性質に依存し、本質的に2.85V～3.85V内で変化し、2つの極端な場合には3.9Vおよび4.0Vである。後者の大きさは、テトラメチルベンジジンのジカチオンを用いた場合に得られる。他の系では、起電力値はずっと低い。

該電気的電源において液体二酸化硫黄を溶媒と

して使用する場合には幾つかの制限がある。まず第一は作動温度条件の制限である。溶媒（二酸化硫黄）の沸点が $-10^{\circ}\text{C}$ であるので、低温でしか、あるいは高温では加圧下でしか作動できない。その上、作動温度条件および二酸化硫黄の高毒性のため、複雑な技術、特殊なセル製造用材料およびその化学的電源の貯蔵および性能のための幾つかの条件が所要となる。セルの腐蝕を防ぐため、特殊な装置をセル内に設置しなければならない。これらのことが、該セルの家庭用としての大量使用を制限している。

さらに、数多くの化学反応に於て、二酸化硫黄は還元剤として作用し、高い酸化電位を有する陰極（酸化剤）の選択が制限される。その上、二酸化硫黄は陽極物質と反応し、その結果、セルの可使寿命が短くなる。

二酸化硫黄と共に有機共溶媒を用いる場合、セル中に多量の二酸化硫黄を反復して通じることによつて陽極を予め不動態化する必要も生じる。該セルでは、電極の一方すなわち陽極が固体である

ので、かかるセルの放充電過程は電極体積の変化を伴い、そのため、二酸化硫黄で生成された隔離板である不動態化膜の破壊が起こる。この結果、溶媒中の二酸化硫黄含量が消耗し、遂には容量の低下、放充電サイクル数の減少を生じ、かつ陽極と減極剤との直接的な内部反応のため電流発生セルの急激な破損をもたらす。さらに、セル中に用いられる共溶媒は、もつぱら低いイオン化電位を有する複雑な有機電子供与体溶媒であるので、かかる溶媒中において高い酸化電位を有する減極剤を同様な電流発生セル中での活性物質として用いるための選択がむしろ制限される。

減極剤の酸化形および還元形の両方の溶解度も、該電気化学的電流発生セルの重要な有効作動条件である。しかし、前記特許に明記されている、N, N, N', N'-テトラメチルベンジジンの有機ジカチオンのような最も受容可能な陰極活性物質は上記の要件を満足しない。なぜならその還元生成物が使用電解液に不溶であり、そのため陰極を閉塞しそれでそれ以上電気化学的反応が生じなくなるか

らである。このことがセルの内部抵抗を鋭く増加させ、それで集められる電流の密度が著しく低下し、充電時間が過度に増加し、二次電流発生セルが一次電流発生セルに変わり、陰極活物質の利用率が低くかつ初期容量の損失が存在する。さらに、有機第四級塩素塩のジカチオン自体は低安定性を有し、セル中で用いられる求核性媒質中でなおさらに低安定性となり、そのために放充電サイクル数がさらに減少する。その上、かかる有機ジカチオンの低安定性は経時的にセルの容量の損失をもたらし、セルの貯蔵寿命を低下させる。第四級塩素誘導体の多少安定な公知の有機ジカチオンおよび他の有機化合物の限定された範囲がこれらの物質を陰極活物質として選択する可能性を制限すると同時に、用いられる電解液中へのこれらの物質の低い溶解度がかかりの比容量を有するセルの開発を妨害する。さらに、これらのジカチオンの求核性反応剤への高い親和性が共溶媒として用いられる塩基性媒質の選択の可能性を制限する。

かかる電流発生セルに於けるさらに重要な制限

によつて達成される。

陰極活物質および陽極活物質として上記の安定な基を用いると、先行技術の電流発生セルに比べて数多くの利益を得ることができる。上記利益の王なものは次の通りである。すなわち、起電力の増加、および実際に無制限な放充電サイクル数を有し、従つてかかるセルの長期反復使用を可能にする二次電源の開発の可能性を保証する放充電サイクルの完全な可逆性である。本発明の化学的電源は、入手が容易でかつ安価な種々の溶媒と組合わせて上記の安定な基を用いるため、何らの補助装置なしで常圧下で作用することができ、それによつてプラスおよびマイナスの広い温度範囲内で該電源を使用する可能性を与える。

かかる化学的電源の作動においては気体生成物は発生せず、従つて該電源を気密な密閉装置に作ることができる。

本発明の電源は、その特殊な特徴のため、通常状態（室温、常圧）下およびプラス、マイナスの両温度の広い範囲内の両方に於て、初期特性の何

は、水分がセル中に入り込むことによる燃発の危険によつて、並びに絶えず不活性雰囲気が存在すること、水分、酸素が不在であることおよび二酸化硫黄が存在することを必要とするかかるセルの複雑な製造技術によつて生じる。

本発明の目的は、陰極および陽極の活物質の質的变化が、起電力および放充電サイクル数の増加による動作特性の増加と同時にその適用分野の拡大を与える化学的電源を提供することである。

本発明の上記目的は、有機溶媒を基礎とする電解液中に溶解された活物質を含む陰極と、陽極と、陰極を陽極から隔離するための隔膜とを有する化学的電源に於て、本発明により、陰極活物質は電解液中に溶解された芳香族アミンの安定なカチオン基または複素環式化合物の安定なカチオン基または芳香族含酸素化合物の安定な電気的中性基または芳香族含窒素化合物の安定な電気的中性基であり、一方、陽極はやはり有機溶媒を基礎とする電解液中に溶解された活物質を含み、該陽極活物質は芳香族化合物の安定なアニオン基であること

らの変化も起こさずに、極めて長時間貯蔵することができる。

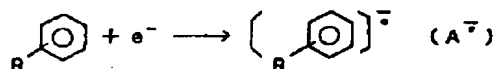
本発明の化学的電源は、酸化剤または還元剤から固体電極を製造するための特殊な技術を必要とせず、従つて、活物質の非常に高い利用率を得ることができる。かかる化学的電源に於ては、陰極および陽極および電解液のために、乏しい物質や高毒性の物質を用いないで済む。

その上、かかる電源の製造には、組立作業中不活性媒質の存在や高毒性二酸化硫黄の存在の必要がないので、工学的過程が非常に単純化される。リチウム陽極を用いる先行技術の電源に比べて、本発明の化学的電源は、水がその中に入つた場合にも燃発する危険がないので、その適用分野が相当に広がる。

本発明の以上の利益ならびに他の重要な利益は、本発明の電源の作動についての以下のより詳細な説明によつて明らかになるであろう。

“安定な基”とは、その上部分子軌道上に不共有電子を有する粒子を意味し、この事実に関連す

る電気的中性分子およびアニオンおよびカチオンと異なるある特殊な性質を規定する。通常の場合、安定な基はアニオン基、カチオン基、電気的中性基に細分される。安定なアニオン基( $A^-$ )は不共有電子とは別に負電荷を有する粒子である。かかる粒子は、一般に、極性有機溶媒の媒質中で電気的中性分子の単一電子電気化学的還元または化学的還元によつて得られる。



“過剰”の不共有電子が有用であるので、安定なアニオン基は、対応する電気的中性分子と異なり、極めてよりずつと顕著な還元性を有する。

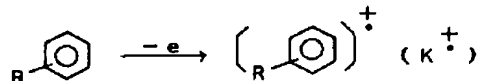
安定なアニオン基は、極めて高い還元性と共に、対応するアニオンまたはジアニオンと異なり、固体状態および多数の極性有機溶媒の溶液の両方に於て高い安定性を特徴としている。さらに、かかる安定なアニオン基は該溶媒中で高い溶解度を有することが極めて重要である。ジメトキシエタン

方に於て高い安定性を特徴としており、酸化形および還元形の両方の溶解度が極めて高い(1~数モル/ℓ)。かくして、例えば、固体状態および多数の有機溶媒の溶液中のトリ-n-ブチルアミンの安定なカチオン基は長時間変化せずに存在することができるが、この化合物のジカチオンはほとんど瞬間的に不可逆的に分解し、個々の形で分離することができない。対応する該安定なカチオン基に対してジカチオンが極めて安定性が低いことは、置換トリフェニルアミンだけの特性ではなく、多環式炭化水素、含酸素複素環式化合物、含硫黄複素環式化合物などのような他の芳香族誘導体の特性でもある。同時に、これらの化合物の多くのカチオン基は実質的に安定であり、個々の形で分離することができる。

安定な電気的中性基は、不共有電子を有するが電荷をもたない粒子である。かかる粒子は、通常、対応する電気的中性分子の化学的または電気化学的酸化によつて得られ、その酸化は水素原子1個の脱離によつて進行する：

またはテトラヒドロフランのような溶媒中の該安定なアニオン基の溶解度は数モル/ℓに達し、その酸化形(対応する電気的中性分子)の溶解度も同程度である。

安定なカチオン基( $K^+$ )は、上部分子軌道から1個の電子が取り去られた粒子である。



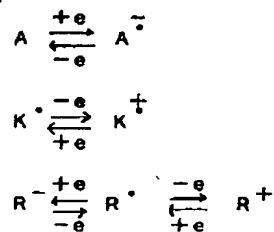
安定なカチオン基は、一般に、陽極に於ける中性分子の単一電子電気化学的酸化、または幾つかの通常の酸化状態を有する金属のイオン、ハロゲン化物などのような酸化剤による化学的単一電子酸化によつて得られる。安定なカチオン基は、対応する電気的中性基と異なり、電子が不足しているため、高い酸化電位を有しており、種々の有機および無機物質を有効に酸化することができる。

安定なアニオン基と同様に、上記の安定なカチオン基は、対応するカチオンおよびジカチオンと比べて、固体状態および極性有機溶媒の溶液の両



かかる基は、通常、特別な“両性”を有し、その構造により、酸化剤としても、また還元剤としても作用する。この群の安定な基は、酸化形および還元形での、極性有機溶媒中の高い溶解度をも特徴としている。

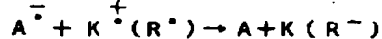
該安定な電気的中性基、カチオン基およびアニオン基の高いレドックス特性、および極性有機溶媒中でのそれらの基のレドックス形のかなりの溶解度と共に、これらの物質を含む電気化学的過程が急速に進行し、かつ十分に可逆的であることが特に重要である。



これらの反応の生成物は安定でありかつ有機溶

媒に可溶である。

かかる電気化学的電池発生セルの作動に於て、電池発生反応は還元性基 ( $A^{\cdot-}$ ) すなわち陽極活性物質の酸化からなり、酸化基 ( $K^{\cdot+}$ ) または  $R^{\cdot}$  が陰極活性物質である。

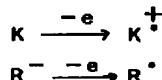


ここで、 $A^{\cdot-}$  は安定なアニオン基であり、

$K^{\cdot+}$  は安定なカチオン基であり、

$R^{\cdot}$  は安定な電気的中性基である。

かかる化学的電源の充電過程は逆反応によつて進行する。陽極空間内では電気的中性分子 A の還元  $A \xrightarrow{+e} A^{\cdot-}$  が起こるが、陰極空間内では電気的中性分子 K またはアニオン  $R^{\cdot-}$  の酸化



が起こる。

上記のことからわかるように、対応する安定な出発基が完全に電気化学的に再生される。

該安定なアニオン基と組み合わせた該安定なカチオン基または電気的中性基の使用は、化学的電

(electrocrystallization) および物質移動を伴わず、その結晶、電極の面積、表面状態および体積の変化を起こさない。この事実のため電力容量、放充電サイクル数、一定の初期特性下での電源作動を長時間維持することができ、かつ最高電流モードで放充電を行うことができ、従つて充電時間を実質的に削減することができる。

以下に示される有機溶媒を基礎とする電解液中への放電生成物および充電生成物の両方の高い溶解度、および陰極および陽極の活性物質ならびにそれらの放電生成物のレドックス特性の大きな差異はレドックス電池発生反応の平衡をほぼ完全に放電生成物の方向へ移行させることになり、陰極および陽極の活性物質の本質的に完全な利用を達成させ、従つてこれら活性物質の極めて高い利用率が得られる。

同時に、可溶性の陰極および陽極物質の利用は、本発明の電源に於ける高い比表面を有する多孔性電極の有効使用を可能にし、集電および電源の出力の著しい増加をもたらす。

源の動作特性を実質的に増加させる。

かかる電源の物理化学的研究は、かかる電源の放充電過程が電子の移動のみに関連し、活性物質のそれ以上の不可逆的化学変化が起こらず、それによつて生成される粒子は高い安定性と電解液中への高い溶解性とを有し、電池発生反応に關与する粒子の逆再生は充電過程で定量的に進行することを示した。上記事実のため、該安定な基のレドックス交換を基礎とするかかる化学的電源は、電気的中性分子およびその錯体あるいは一連の有機ジカチオンを陰極活性物質として用いる化学的電源と異なり、無制限の放充電サイクルに耐えることができる。

先行技術の装置とは異なり、かかる電源では、陰極および陽極の活性物質の成分 (安定な基) が共に電解液に完全に溶解するので、酸化剤および還元剤から固体電極を製造する特殊な製造技術 (懸濁、充填剤および結合剤の導入、成形など) を必要としない。その上、本発明の化学的電源の放充電過程は固体電極の電気化学的生成、電気結晶化

本発明の電源では、低凝固点および高沸点を有するエーテル、ニトリル、ニトロ誘導体のような広範囲の有機溶媒内で十分な溶解度と安定性とを有する該安定な基を使用することにより、プラスおよびマイナスの広い温度範囲内で、常圧下で電源を使用することが可能になる。

本明細書の記載から明らかなように、本発明の電源の放電および充電過程では、気体生成物の発生はなく、従つて、所定の電源を密閉容器に作る事ができる。先行技術のリチウムセルとは異なり、本発明の電源は、陰極および陽極活性物質が水系や他の気体生成物を発生することなく水と反応するので、セル中に湿気または水が入った場合にも燃発する危険がない。

該電源中の放電生成物は耐空気性で電気的中性の有機分子 (例えば陽極空間に於けるナフタレンおよび陰極空間に於けるトリートリルアミン) であるので、該電源は、空気中で通常の条件下で組立てられ、次いで不活性ガスをを用いてブローイングスルー (blowing through) し、密閉して製

造することができ、先行技術のセルに対して該電源の製造法の実質的な単純化をもたらす。

該安定なカチオン基およびアニオン基を基礎とする可逆的な化学的電源の放電生成物は高い耐空気性であるため、かかる電源は、放電済み状態で、その初期特性に何らの変化もなく、数十年間貯蔵することができる。

芳香族アミンの安定なカチオン基としては、トリ-*p*-トリルアミンの安定なカチオン基またはN, N, N', N'-テトラメチルベンジジンの安定なカチオン基またはトリ-*p*-プロモトリフェニルアミンの安定なカチオン基を用いることが推奨される。

該安定なカチオン基は、酸化電位が高く、完全に可逆的でありかつ非常に安定であり、そのために起電力および放充電サイクル数の点で最高の効果を得ることができる。

複素環式化合物の安定なカチオン基としては、N, N'-ジメチルフェナジンの安定なカチオン基またはN, N'-ジフェニルフェナジンの安定なカ

らに、該フェノキシル基は、高い還元電位を有する陽極の活物質として用いられる場合、3個の電子の移動により、順次にかつ可逆的にアニオン、アニオン基、ジアニオン基に還元され、従つて電極の比容量が著しく増加する。

芳香族含窒素化合物の安定な電気的中性基としては、ジフェニルピクリルヒドラジルの安定な電気的中性基またはトリフェニルベルダジルの安定な電気的中性基を用いることが好ましい。

該安定な基は、該化合物群の公知の電気的中性基と比べて固体状態および溶液中の両方に於て最高の安定性を有し、比較的簡単な合成法が特徴であり、トリフェニルベルダシル基は、陰極活物質としてだけでなく、対応する安定でかつ可溶性のカチオンへの電気化学的酸化が可逆的に進行するので、上記のカチオン基および電気的中性基と組み合わせて陽極活物質としても成功裏に使用できることを本発明者らは発見した。

芳香族化合物の安定なアニオン基としては、ナフタレンの安定なアニオン基またはアントラセン

チオン基またはN-メチルフェノチアジンの安定なカチオン基またはテアントレンの安定なカチオン基を用いることが得策である。

該安定なカチオン基の最初の3種は、入手しやすい安価な無毒性極性有機溶媒の大部分に対して化学的に不活性であり、電解液として用いられる有機溶媒の選択を広い範囲内で変化させることができる。この複素環式化合物群の後者の安定なカチオン基は最高の酸化電位を有し、高電圧電源の設計のために特に価値がある。

芳香族含酸素化合物の安定な電気的中性基としては、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-(2', 6'-ジ-*tert*-ブチルキノベンジル)フェノキシルの安定な電気的中性基または2, 2', 6, 6'-テトラ-*tert*-ブチルインドフェノキシルの安定な電気的中性基を用いることができる。

他のフェノキシル基とは対照的に、該安定な電気的中性基は自然変化(例えば二量化、不均化など)を起こすことがなく、多くの極性溶媒ばかりでなく低極性溶媒中でも高い安定性を有する。さ

の安定なアニオン基またはベンゾフェノンの安定なアニオン基を用いることが最も好ましい。

かかる群のアニオン基から選ばれた上記の安定なアニオン基は高い還元電位、安定性、小質量を有し、多数の放充電サイクルを有する高電圧可逆電源の開発のために最も好ましい。これらの安定なアニオン基と安定なカチオン基との組み合わせおよび電気的中性基との組み合わせは本発明の電源の最高のパラメーターを保証する。

本発明の化学的電源は、酸化剤および還元剤に対して化学的に不活性な物質で構成されたセルクロージャー(cell closure)からなる。

セルクロージャーは、電解液の無機イオンは自由に通すが安定な基は完全に通さない半透性隔離板素子によつて陰極空間と陽極空間とに分けられる。陰極空間内および陽極空間内には、有機溶媒とその中に溶解された無機塩とからなる1つの同一な電解液が存在する。陽極空間内には基還元剤が溶解されており、陰極空間内には基酸化剤が溶解されている。集電は、陰極空間内および陽極空

間内に入っている溶液中に浸漬された金属電極または黒鉛電極で行われる。かかる化学的電源はボタン、シリンダー、プレートおよび平行六面体の形で作ることができる。設計することができるこの型の電源の多くの他の変形は明白であり、本発明には含まれない。なぜなら本発明は化学的電源の何らかの詳細な構造に関するものではないからである。該電源は、大気中の湿気および酸素が入らないよう密閉できるように設計される。

セル容器（外殻）の構成には、ガラス、ポリエチレン、高圧ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（テフロン）および多くの他のプラスチックのような、化学的浸食に対して不活性な種々の入手できる材料が広く使用される。

半透性隔膜は、安定な基およびその溶媒和殻の大きさによるが、塩化ビニル、酢酸ビニルを基礎とする重合体および共重合体、ナイロン、ガラスフィルター、紙、セロファン、アルミナ、天然セラミック隔膜板などでできている公知の選択的イオン透過性隔膜板で構成されることができる。選択的

ならないし、またプラスおよびマイナスの広い温度範囲にわたって液体状態でなければならないが、比較的安価で、無毒性または低毒性でなければならない。

下記の溶媒はこれらの必須条件を満足する。カルボン酸エステル（酢酸エチル）、炭酸ジアルキル（炭酸ジエチル）、炭酸アルキル（炭酸プロピレン）、脂肪族ポリエステル（グライム、ダイグライム）、脂肪族環式モノーおよびポリエステル（テトラヒドロフラン、ジオキサン）、アルコール（メチルトリメトキシラン）、アルキルニトリル（アセトニトリル、プロピオニトリルなど）、ジアルキルアミド（ジメチルホルムアミド）、ピリジン、p-メチルピペリジンおよび上記溶媒の可能な混合物。本発明の電源は上に挙げた規準を満足する他の等価溶媒を使用することができるので、上記の溶媒の例は完全なものではない。

本発明者らは、上記溶媒の中で、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、炭酸プロピレン、ジメトキシエタンのような溶媒が、本発明の化学的電

源に使用するための最も好ましい溶媒であることを発見した。

化学的電源は無機塩および有機塩の溶液を用いる。かかる電源に於て有機溶媒の好結果の適用を達成するには、該溶媒が、まず第一に、安定な基で示される陰極活性物質および陽極活性物質と化学的相溶性でなければならない。このためには、溶媒は低い還元電位を有するが、陰極活性物質として用いられる安定なカチオン基または電気的中性基のような強酸化剤に対して抵抗性でなければならない。さらに、有機溶媒は安定なカチオン基、アニオン基および電気的中性基およびそれらの酸化形および還元形を容易に溶解しなければならない。

さらに、溶媒は、電源の他の成分、すなわち容器、支持電解質として使用される無機または有機塩、集電電極材料と相溶性でなければならない。溶媒は支持電解質の塩をも容易に溶解しなければ

ならないし、またプラスおよびマイナスの広い温度範囲にわたって液体状態でなければならないが、比較的安価で、無毒性または低毒性でなければならない。

化学的電源の内部抵抗を減少しかつ動作条件を規格化するため（最適電流特性を得るため）、有機電解液中に無機塩または有機塩を溶解する。有機溶媒中への塩の溶解はこの必要条件を満たす臨界的な条件である。アルカリ金属およびアルカリ土類金属の過塩素酸塩、テトラクロロアルミン酸塩、テトラフルオロ硼酸塩をこれらの塩として使用することができる。これらの塩以外に、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸、オレイン酸、ステアリン酸、吉草酸などのような有機酸の塩およびスルホ酸の塩で満足な結果が得られる。かかる塩のカチオンは通常Li、Na、Kで示される。これらの塩の中で最も好ましい塩は、高い溶解度および高い導電率および電源の他の成分に対する不活性の点でリチウムおよびナトリウムの過塩素酸塩、テトラフルオロ硼酸塩、テトラクロロアルミン酸塩である。電源の内部抵抗の最大の減少を得るために、数種の塩を組み合わせて、相互溶解度およ



び溶解度を増加させることも可能である。塩の濃度は、電解液の所要導電率に応じて、各特別な場合に变化させることができる。

陰極活物質および陽極活物質は、安定な電気的中性基および種々の種類のイオン基で示すことができる。

トリ-*p*-トリルアミンの安定なカチオン基、またはトリ-*p*-プロモトリフェニルアミンの安定なカチオン基、またはN, N'-ジメチルフェナジンの安定なカチオン基、またはN-メチルフェナジンの安定なカチオン基、またはテアントレンの安定なカチオン基を陰極活物質として用いることが最も好ましい。安定な電気的中性基の中では、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-ター(2', 6'-ジ-*tert*-ブチルキノベンジル)フェノキシルの安定な電気的中性基、または2, 2', 6, 6'-テトラ-*tert*-ブチルインドフェノキシルの安定な電気的中性基、またはジフェニルピクリルヒドラジルの安定な電気的中性基、またはトリフェニルベルドジルの安定な電気的中性基を用いることが最も

体も使用することができる。

固体集電電極すなわち陰極空間内および陽極空間内の異なる電極の種々の組合わせであつて、起電力および電極の電流特性を最適にするだけでなく、存在する金属およびその合金のほとんどすべてを電極として用いることも可能である種々の組合わせを用いることも提案される。これらの材料は、電極の製造に一般に受容されている種々の形(プレート、ロッド、粉末、ペーストなど)で使用する事ができる。

上に挙げた材料の中で、最も好ましい電極は、多孔性炭素(黒鉛)、白金化多孔性炭素、白金海綿、パラジウム海綿および単位重量当り非常に大きい表面積を有する他の多孔性金属である。

かかる海綿電極が平滑なロッドやプレートやディスクより有利なのは、まず第一に、かかる電極は電源の有効出力を実質的に増加することができる、すなわち小型の電源で単位時間につきより多くの電流を放電することができるという事実にある。

適当である。

ナフタレンの適当なアニオン基、またはアントラセンの安定なアニオン基、またはベンゾフェノンの安定なアニオン基は陽極活物質として使用するのに適当である。

溶解された安定な基である陰極活物質および陽極活物質の数は広い範囲にわたつて変わり得るが、通常、陰極容量が陽極容量に対応するような数を用いる。

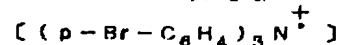
電解液塩と安定な基である活物質との間の対応する比は選ばれた有機溶媒中への室温に於ける成分の溶解度によつて選ばれる。

本発明の電源の集電電極は、電解液ならびに陽極活物質および陰極活物質すなわち遊離基に対して不活性な導体で示すことができる。これらの材料は白金、イリジウム、オスミウム、パラジウム、ロジウム、ルテニウムなどを含む白金族の金属である。上記金属と共に、種々の変態に於ける炭素、ステンレス鋼、ニッケル、クロム、および窒化硼素のような無機物ならびに珪素を基礎とする半導

体活物質の放電生成物が空気中に含まれている湿気および酸素に対して高い抵抗をもつので、かかる素子を空気中で通常の条件下で組立て、次いで大気空気を除去した後、密閉し、充電することによつて電源を組立てることができる。この電源組立方式は、すべての組立作業を不活性気体雰囲気で行う方式に比べて好ましい。

以下、実施例により、本発明をさらに説明する。  
実施例1

本発明の1つの化学的電源はトリ-*p*-プロモトリフェニルアミンの安定なカチオン基



である陰極活物質とナフタレンの安定なアニオン基である陽極活物質とを含有し、電解液は溶存NaClO<sub>4</sub>(1モル/l)を含むテトラヒドロフランである。

上記化学的電源を下記のようにして製造した。

最初に、トリ-*p*-プロモトリフェニルアミンのカチオン基のヘキサプロモアンチモン酸塩 $[(p-Br-C_6H_4)_3N]^+ SbCl_6^-]$ を製造した。この

ために、0.01モルの量のトリ-*p*-プロモトリフェニルアミンを10mlの $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ に溶解した後、この溶液に、水冷しながら、10mlの $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 中に0.015モルの $\text{SbCl}_5$ を含む溶液を滴加した。溶液はトリ-*p*-プロモトリフェニルアミンのカチオン基の典型的な色である青色になった。溶液を10分間混合後、50mlの量のジエチルエーテルを反応混合物中に注入した。トリ-*p*-プロモトリフェニルアミンのカチオン基のヘキサクロロアンチモン酸塩の暗紫色結晶が沈殿した。この結晶をガラス濾過器で濾過し、冷エーテルでフラッシングし、真空乾燥した。このトリ-*p*-プロモトリフェニルアミンのカチオン基のヘキサクロロアンチモン酸塩を $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ からエーテルによつて数回再沈殿させてさらに精製を行つた。収率は96%であつた。

次に、ナフタレンのアニオン基のナトリウム塩を製造した。このために、0.1モルのナフタレンを300cm<sup>3</sup>のテトラヒドロフランに溶解し、得られた溶液にアルゴンを吹込み、これに新たに切つ

た0.1モルの金属ナトリウムを加えた。得られた混合物を数時間強力に攪拌した。ナフタレンの安定なアニオン基の典型的な色である暗緑色への溶液の着色が見られた。ナトリウムが完全に溶解してしまつた後、兩端を真空蒸留してナフタレンのアニオン基のナトリウム塩(固体)を得た。得られた塩は暗緑色結晶粉末であり、収率は98%であつた。

電解液用のテトラヒドロフランの精製および乾燥は下記のようにして行つた。

テトラヒドロフランをまず $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (テトラヒドロフラン/1につき20gの量の)と共に数時間沸騰させた。次に、これを蒸留し、KOH(テトラヒドロフラン/1につき50gの量の)上で数回沸騰させた。このようにして精製したテトラヒドロフランを新たに切つた金属ナトリウム上で沸騰させ、次いで水酸化ナトリウム上で沸騰させることによつて乾燥し、アルゴン流中で分留した。

得られた精製、乾燥テトラヒドロフラン中に乾燥 $\text{NaClO}_4$ を溶解して電解液を調製した。この所

定電解液に、トリ-*p*-プロモトリフェニルアミンのカチオン基のヘキサクロロアンチモン酸塩およびナフタレンのアニオン基のナトリウム塩を溶解し、得られた溶液を化学的電源の活性溶液として用いた。

#### 実施例2

本発明の1つの化学的電源は次のものからなる:

陰極活物質-トリ-*p*-トリルアミンの安定なカチオン基 $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{N}^+$

陽極活物質-ナフタレンの安定なアニオン基、

電解液-溶解 $\text{LiClO}_4$ (濃度0.5モル/l)を含むテトラヒドロフラン。

該化学的電源の製造は下記のようにして行つた。

最初に、トリ-*p*-トリルアミンのカチオン基の過塩素酸塩 $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ を製造した。

$\text{CaCl}_2$ が入っている管を備えたフラスコ中で、無水エーテル250cm<sup>3</sup>中に2.9gの乾燥過塩素酸銀と2.87gのトリ-*p*-トリルアミンとを含む溶液をドライアイスで冷却した。次に、10分間攪拌を続けながら、該溶液に2.0gの炭素を添加

し、得られた混合物を45分間強力に攪拌した。そうすることにより、混合物の温度は室温に上昇した。得られた混合物を濾過し、カチオン基塩の沈殿を、濾紙上でのフラッシングによりクロホルムに溶解した。かくして得られた溶液を250cm<sup>3</sup>のエーテル中に注ぎ、冷却した。それによつて精製されたトリ-*p*-トリルアミンのカチオン基塩を濾過し、乾燥した。カチオン基塩 $(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{N}^+\text{ClO}_4^-$ の赤青銅色結晶3.5gが得られた。

次に、ナフタレンのアニオン基のナトリウム塩を、実施例1記載の方法で得た。

実施例1記載の方法で精製、乾燥したテトラヒドロフラン中に乾燥 $\text{LiClO}_4$ を溶解して電解液を調製した。

この所定電解液に、トリ-*p*-トリルアミンのカチオン基の過塩素酸塩とナフタレンのアニオン基のナトリウム塩とを溶解し、かくして得られた溶液を化学的電源の活性溶液として用いた。

#### 実施例3

本発明の1つの化学的電源は次のものからなる：

陰極活物質—トリ—p—トリルアミンの安定なカチオン基  $(p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\text{N}^+$ 、

陽極活物質—ナフタレンの安定なアニオン基、

電解液—溶解  $\text{LiBF}_4$  (濃度 0.1 モル/ℓ) を含むテトラヒドロフラン。

該化学的電源を下記のようにして製造した。

最初に、トリ—p—トリルアミンのカチオン基のテトラフルオロ硼酸塩  $(p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\text{N}^+\text{BF}_4^-$  を製造した。このために、 $\text{P}_2\text{O}_5$  上で反復蒸留することによつて乾燥してあるアセトニトリル 200  $\text{cm}^3$  中に 0.001 モルのトリ—p—トリルアミンを溶解した。この溶液に 30 分間絶えずアルゴンを吹込みながら、50  $\text{cm}^3$  の  $\text{CH}_3\text{CN}$  中の 0.001 モルの  $\text{NOBF}_4$  の溶液を混合した。 $\text{NOBF}_4$  の全部を添加してしまつた後、さらに 20 分間溶液中に吹込みを続けて酸化窒素を除去した。次に、溶液を減圧下に除去し、固体残留物を、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  からジエチルエーテルにより反復沈殿させた。トリ—p—トリルアミンのカチオン基のテトラフルオロ硼酸塩の暗

のヘキサクロロアンチモン酸塩  $(p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\text{N}^+\text{SbCl}_6^-$  を製造した。このためには、0.01 モルのトリ—p—トリルアミンを 10  $\text{cm}^3$  の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中に溶解し、これに、ドライアイスで冷却しながら、10  $\text{cm}^3$  の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中に 0.015 モルの  $\text{SbCl}_5$  を含む溶液を添加した。その後の工程は、実施例1記載のように行つた。トリ—p—トリルアミンのヘキサクロロアンチモン酸塩の暗紫色結晶が得られた。収率は95%であつた。

次に、ナフタレンのアニオン基のナトリウム塩を、実施例1記載の方法で得た。

実施例1記載の方法で精製、乾燥したテトラヒドロフラン中に乾燥  $\text{LiCl}$  を溶解することによつて電解液を調製した。

この所定電解液中に、トリ—p—トリルアミンのカチオン基のヘキサクロロアンチモン酸塩とナフタレンのアニオン基のナトリウム塩とを溶解し、得られた溶液を化学的電源の活性溶液として用いた。

#### 実施例5

青色結晶が得られた。収率は90%であつた。

この後で、ナフタレンのアニオン基のナトリウム塩を、実施例1記載の方法によつて得た。

実施例1記載の方法によつて精製、乾燥したテトラヒドロフランに乾燥  $\text{LiBF}_4$  を溶解することによつて電解液を調製した。

この所定電解液中にトリ—p—トリルアミンのカチオン基のテトラフルオロ硼酸塩とナフタレンのアニオン基のナトリウム塩とを溶解し、かくして得られた溶液を化学的電源の活性溶液として用いた。

#### 実施例4

本発明の1つの化学的電源は次のものからなる：

陰極活物質—トリ—p—トリルアミンの安定なカチオン基  $(p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\text{N}^+$ 、

陽極活物質—ナフタレンの安定なアニオン基、

電解液—溶解  $\text{LiCl}$  (濃度 0.1 モル/ℓ) を含むテトラヒドロフラン。

該化学的電源を次のようにして製造した。

最初に、トリ—p—トリルアミンのカチオン基

本発明の1つの化学的電源は次のものからなる：

陰極活物質—トリ—p—プロモトリフエニルアミンの安定なカチオン基  $(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4)_3\text{N}^+$ 、

陽極活物質—ナフタレンの安定なアニオン基、

電解液—溶解  $\text{NaClO}_4$  (濃度 1 モル/ℓ) を含むテトラヒドロフラン。

該化学的電源を次のようにして製造した。

最初に、トリ—p—プロモトリフエニルアミンのカチオン基のヘキサクロロアンチモン酸塩  $[(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4)_3\text{N}^+\text{SbCl}_6^-]$  を得た。

該物質の製造は、実施例1記載の方法で対応する電気的中性のアミンを  $\text{SbCl}_5$  で酸化することによつて行つた。

このために、2.4g のトリ—p—プロモトリフエニルアミンを 10  $\text{cm}^3$  の塩化メチレン中に溶解し、得られた溶液を冷却し、これに、10  $\text{cm}^3$  の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中に溶解した  $\text{SbCl}_5$  の溶液を徐々に滴加した。

反応終了後、かくして得られたカチオン基の溶液を乾燥エーテル (30  $\text{cm}^3$ ) 中に注入した。沈殿したトリ—p—プロモトリフエニルアミンのカチ

オン基のヘキサクロロアンチモン酸塩の結晶のその後の処理は、実施例1記載のように行つた。最終生成物の収率は95%であつた。

次に、実施例1記載の方法と同様な方法で、アントラセンのアニオン基のナトリウム塩を得た。3.6gの量の昇華アントラセンを150cm<sup>3</sup>のテトラヒドロフランに溶解した。この溶液にアルゴン吹き込み、新たに切つたナトリウム0.6gを添加した。それ以後の工程は、実施例1記載のように行つた。アントラセンのアニオン基のナトリウム塩の収率は87%であつた。

実施例1記載の方法で精製、乾燥したテトラヒドロフラン中に乾燥NaCl<sub>4</sub>を溶解することによつて電解液を調製した。

この所定電解液に、トリ-*p*-プロモトリフェニルアミンのカチオン基のヘキサクロロアンチモン酸塩とアントラセンのアニオン基のナトリウム塩とを溶解し、かくして得られた溶液を化学的電解の活性溶液として用いた。

#### 実施例6

た。

次に、実施例1記載の方法と類似の方法ならびに電気的還元によつて、ベンゾフェノンのアニオン基のナトリウム塩を得た。

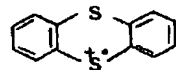
このためには100cm<sup>3</sup>の乾燥テトラヒドロフラン中に3.6gのベンゾフェノンを溶解した溶液に、アルゴンを絶えず吹き込みながら、新たに切つたナトリウム0.6gを添加した。この混合物を4時間強力に攪拌すると、溶液はベンゾフェノンのアニオン基の特性である暗青色になつた。混合物のその後の処理は、実施例1記載のように行つた。ベンゾフェノンのアニオン基のナトリウム塩の暗紫色結晶が得られた。収率は99%であつた。

電気化学的還元によるベンゾフェノンのアニオン基の製造方法を以下に述べる。

多孔性ガラス製の半透性バリアーで陰極空間と陽極空間とに分割された電気化学的容器に、0.1モルのベンゾフェノンを含む0.2モルNaClO<sub>4</sub>テトラヒドロフラン溶液を注入した。白金電極を備えた電気化学的セルにアルゴンを吹き込み、このセ

本発明の1つの化学的電源は次のものからなる：

陽極活性物質—チアントレンの安定なカチオン基

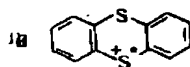


陰極活性物質—ベンゾフェノンの安定なアニオン基

電解液—希釈NaClO<sub>4</sub>(濃度0.8モル/l)を含むアセトニトリル。

該化学的電源を次のようにして製造した。

最初に、チアントレンのカチオン基の過塩素酸塩



を得た。このためには、

150cm<sup>3</sup>の熱無水酢酸中に1.29gの昇華チアントレンを溶解し、この溶解液、無水酢酸200cm<sup>3</sup>中に1.8cm<sup>3</sup>の70% HClO<sub>4</sub>を含む溶液を徐々に滴加した。得られた溶液は、急速に、チアントレンのカチオン基の過塩素酸塩の特性である鮮赤褐色になつた。この溶液を冷却し、これに300cm<sup>3</sup>のCCl<sub>4</sub>を加え、得られた混合物を10〜12時間放置した。チアントレンのカチオン基の過塩素酸塩の暗褐色結晶が沈殿した。収率は72%であつた。

ルを直流電源と接続した。飽和カロメル電極に対して2〜2.5ボルトの電圧で電解を行つた。溶液はベンゾフェノンのアニオン基の特性である青色になつた。

上記の方法を用いて、ナフタレン、アントラセン、ニトロベンゼンなどのアニオン基のような、化学的電源の陽極物質として使用するのに適した他の芳香族化合物のアニオン基をも同様に得ることができる。

電解液調製用のアセトニトリルの精製および乾燥は、次の方法で行つた。アセトニトリルを無水CaSO<sub>4</sub>上で乾燥した後、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>上で、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が充填されている中で大気中の湿気の影響を受けないようにした重流冷却器下で反復沸騰させた。蒸留フラスコ中にある五酸化磷が黄変しなくなるまで沸騰を反復した。この後で、新たに煅焼したK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を入れた容器中にアセトニトリルを留出させてP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>およびポリリン酸の痕跡を除去した。次に、アセトニトリルをこの容器から再び留出させた。このようにして精製したCH<sub>3</sub>CNをデフlegメーター（組

硫酸数/5)で分留して中留分を取った。

この方法で精製、乾燥したアセトニトリル中に乾燥  $\text{NaClO}_4$  を溶解して電解液を調製した。

この電解液に、ナアントレンのカチオン基の過塩素酸塩およびナフタレンのアニオン基のナトリウム塩を溶解し、かくして得られた溶液を化学的電源の活性溶液として用いた。

#### 実施例 7

本発明の1つの化学的電源は次のものからなる：

N, N, N', N'-テトラメチルベンジジンの安定なカチオン基  $(\text{CH}_3)_2\text{-N-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2$  である陰極、

ナフタレンの安定なアニオン基である陽極、

溶存  $\text{LiClO}_4$  (濃度 0.5 モル/ℓ) を含むテトラヒドロフランである電解液。

該化学的電源を下記のようにして製造した。

最初に、N, N, N', N'-テトラメチルベンジジンのカチオン基の過塩素酸塩  $(\text{CH}_3)_2\text{-N-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{ClO}_4^-$  を製造した。該物質の製造は、実施例 2 記載の方法に従い、対

応する電気的中性の分子を過塩素酸銀で還元することによつて行つた。このためには、2.4 g の N, N, N', N'-テトラメチルベンジジンおよび 2.5 g の  $\text{AgClO}_4$  を 100 cm<sup>3</sup> の無水エーテルに溶解した得られた溶液を冷却し、これに、少量のエーテル中に 1.5 g の  $\text{I}_2$  を溶解した溶液を滴加した。その後の工程は、実施例 2 記載と同様にして行つた。

N, N, N', N'-テトラメチルベンジジンのカチオン基の過塩素酸塩の収率は 85% であつた。

この後で、実施例 1 記載の方法に従つてナフタレンのアニオン基のナトリウム塩を製造した。

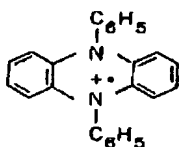
実施例 1 記載の方法によつて精製および乾燥を行つたテトラヒドロフラン中に乾燥  $\text{LiClO}_4$  を溶解することによつて電解液を調製した。

この所定電解液中に、N, N, N', N'-テトラメチルベンジジンのカチオン基の過塩素酸塩およびナフタレンのアニオン基のナトリウム塩を溶解し、得られた溶液を化学的電源の活性溶液として用いた。

#### 実施例 8

本発明の1つの化学的電源は次のものからなる：

陽極活物質 - N, N'-ジフェニルフェナジンの安定なカチオン基



陽極活物質 - ナフタレンの安定なアニオン基、

電解液 - 溶存  $\text{LiClO}_4$  (濃度 0.5 モル/ℓ) を含有するテトラヒドロフラン。

該化学的電源を次のようにして製造した。

最初に、N, N'-ジフェニルフェナジンのカチオン基の過塩素酸塩を製造した。該物質の製造は、実施例 2 記載の方法で行つた。

このためには、乾燥エーテル 150 cm<sup>3</sup> 中に 2.9 g の  $\text{AgClO}_4$  と 3 g の N, N'-ジフェニルフェナジンとを溶解した後、溶液を冷却し、これに、エーテル中に溶解した 1.9 g の炭素を滴加した。それ以後の処理および最終生成物の分離は、実施例 2 記載のように行つた。N, N'-ジフェニル

フェナジンのカチオン基の過塩素酸塩の暗緑色結晶が得られた。収率は 80% であつた。

次に、ナフタレンのアニオン基のナトリウム塩を、実施例 1 記載の方法で製造した。

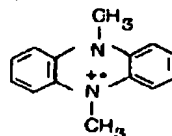
実施例 1 記載の方法で精製および乾燥を行つたテトラヒドロフラン中に乾燥  $\text{LiClO}_4$  を溶解することによつて電解液を調製した。

この所定電解液に、N, N'-ジフェニルフェナジンのカチオン基の過塩素酸塩およびナフタレンのアニオン基のナトリウム塩を溶解した。得られた溶液を化学的電源の活性溶液として使用した。

#### 実施例 9

本発明の1つの化学的電源は次のものからなる：

陽極活物質 - N, N'-ジメチルフェナジンの安定なカチオン基



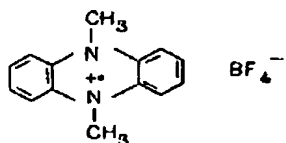
陽極活物質 - ナフタレンの安定なアニオン基、

電解液 - 溶存  $\text{LiBF}_4$  (濃度 0.1 モル/ℓ) を含

有するテトラヒドロフラン。

該化学的電源を次のようにして製造した。

最初に、N, N'-ジメチルフエナジンのカチオン基のペルフルオロ硼酸塩(テトラフルオロ硼酸塩)



を製造した。該物質の製造は、実施例3記載の方法と類似の方法で行った。このため、0.001モルのN, N'-ジメチルフエナジンを150cm<sup>3</sup>のCH<sub>3</sub>CNに溶解した。得られた溶液に、アルゴンを吹き込み、50cm<sup>3</sup>のCH<sub>3</sub>CN中に溶解した0001モルのNOBF<sub>4</sub>を添加した。その後の処理および最終生成物の分離は、実施例3記載のように行った。N, N'-ジメチルフエナジンのカチオン基のテトラフルオロ硼酸塩の暗緑色結晶を得た。収率は9/10であつた。

次に実施例1記載の方法によつて、ナフタレンのアニオン基のナトリウム塩を製造した。

ためには、70cm<sup>3</sup>のH<sub>2</sub>Oと115cm<sup>3</sup>のメタノールと50gのNaClO<sub>4</sub>を含む溶液中に、4gのN, N, N', N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミン塩を溶解した。得られた溶液を-10℃の温度に冷却し、絶えず攪拌しながら、これに0.126N臭素水溶液127cm<sup>3</sup>を徐々に添加した。沈殿したN, N, N', N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミンのカチオン基の過塩素酸塩の暗褐色結晶を過濾し、ドライアイスで冷却したメタノールで数回洗浄した後、エーテルで洗浄した。収率は70%であつた。

次に、ナフタレンのアニオン基のナトリウム塩を、実施例1記載の方法で製造した。

実施例1記載の方法で精製および乾燥を行つたテトラヒドロフラン中に乾燥LiClO<sub>4</sub>を溶解することによつて電解液を調製した。

この所定電解液に、N, N, N', N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミンのカチオン基の過塩素酸塩およびナフタレンのアニオン基を溶解し、得られた溶液を化学的電源の活性溶液として用い

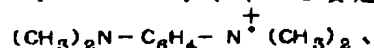
実施例1記載の方法で精製および乾燥を行つたテトラヒドロフラン中に乾燥LiBF<sub>4</sub>を溶解することによつて電解液を調製した。

この所定電解液中にN, N'-ジメチルフエナジンのカチオン基のテトラフルオロ硼酸塩およびナフタレンのアニオン基のナトリウム塩を溶解し、得られた溶液を化学的電源の活性溶液として用いた。

#### 実施例10

本発明の1つの化学的電源は次のものからなる：

陽極活物質-N, N, N', N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミンの安定なカチオン基



陽極活物質-ナフタレンの安定なアニオン基、

電解液-溶解LiClO<sub>4</sub>(濃度0.5モル/l)を含む有するテトラヒドロフラン。

該化学的電源は次のようにして製造される。

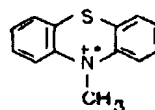
最初に、N, N, N', N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミンのカチオン基の過塩素酸塩  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>を製造した。この

た。

#### 実施例11

本発明の1つの化学的電源は次のものからなる：

陽極活物質-N-メチルフエノチアジンの安定なカチオン基

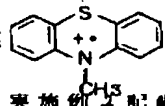


陽極活物質-ナフタレンの安定なアニオン基、

電解液-溶解LiClO<sub>4</sub>(濃度0.5モル/l)を含む有するテトラヒドロフラン。

該化学的電源を次のようにして製造した。

最初に、N-メチルフエノチアジンのカチオン

基の過塩素酸塩  ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>を製造した。該

物質の製造は、実施例3記載の方法で行った。このためには、2.6gのAgClO<sub>4</sub>と2.2gのN-メチルフエノチアジンを250cm<sup>3</sup>の乾燥エーテル中に溶解した。得られた溶液をドライアイスで冷却し、これに12エーテル溶液1.8gを添加した。その

後の処理および最終生成物の分離は、実施例2記載のようにして行つた。N-メチルフエノチアジンのカチオン基の過塩素酸塩の暗赤色結晶が得られた。収率は76%であつた。

次に、実施例1記載の方法で、ナフタレンのアニオン基のナトリウム塩を製造した。

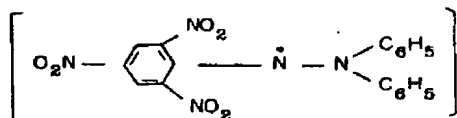
実施例1記載の方法で精製および乾燥を行つたテトラヒドロフラン中に乾燥 $\text{LiClO}_4$ を溶解することによつて電解液を調製した。

この所定電解液中に、N-メチルフエノチアジンのカチオン基の過塩素酸塩およびナフタレンのアニオン基のナトリウム塩を溶解し、得られた溶液を化学的電源の活性溶液として用いた。

#### 実施例12

本発明の1つの化学的電源は次のものからなる：

陰極活物質—ジフェニルピクリルヒドラジルの安定な電気的中性基



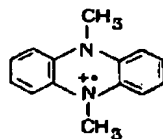
電解液を調製するため、ジメトキシエタンの精製および乾燥を次のようにして行つた。最初に、過酸化物を除去するため、ジメトキシエタンを $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ と共に数回振盪させた後、該ジメトキシエタンを蒸留し、さらに2回固体 $\text{KOH}$ と共に煮沸させた。溶液の乾燥は、まず新たに切つたナトリウムと共に煮沸させ、次に水酸化ナトリウムと共に煮沸させることによつて行つた。

このジメトキシエタン中に乾燥 $\text{LiClO}_4$ を溶解することによつて電解液を調製した。得られた電解液に、ジフェニルピクリルヒドラジルの安定な電気的中性基およびナフタレンのアニオン基のナトリウム塩を溶解し、かくして得られた溶液を化学的電源の活性溶液として用いた。

#### 実施例13

本発明の1つの化学的電源は次のものからなる：

陰極活物質—N, N'-ジメチルフエナジンの安定なカチオン基



陽極活物質—ナフタレンの安定なアニオン基、  
電解液—溶解 $\text{LiClO}_4$  (濃度0.5モル/ℓ)を含むジメトキシエタン。

該化学的電源を次のようにして製造した。

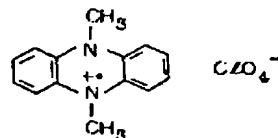
最初に、ジフェニルピクリルヒドラジルの安定な電気的中性基を製造した。このためには、精製、乾燥したクロロホルム50ml中に3gのジフェニルピクリルヒドラジンを溶解した。得られた溶液に、アルゴンを吹き込み、40gの $\text{PbO}_2$ と3gの煅焼 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ を添加した。フラスコを密閉し、3時間攪拌した。攪拌後、ろ過によつてジフェニルピクリルヒドラジルの電気的中性基の紫色溶液を酸化剤の固相から分離した。大部分のクロロホルムを減圧下で蒸発させた後、内容物を2倍容量のエーテルで希釈し、該基の暗紫色結晶を沈殿させた。さらに精製を行うため、この結晶を、数回、クロロホルムからエーテルによつて再沈殿させた。収率は85%であつた。

次に、実施例1記載の方法により、ナフタレンのアニオン基のナトリウム塩を製造した。

陽極活物質—ナフタレンの安定なアニオン基、  
電解液—溶解 $\text{LiClO}_4$  (濃度0.5モル/ℓ)を含むジメトキシエタン。

該化学的電源を次のようにして製造した。

最初に、ジメチルフエナジンのカチオン基の過塩素酸塩



を製造した。このカチオン基の製造は、実施例2記載の方法で行つた。このために、乾燥エーテル250ml中に、2.6gの $\text{AgClO}_4$ と2.1gのN, N'-ジメチルフエナジンを溶解し、得られた溶液をドライアイスで冷却し、これに、エーテル中に溶解した $\text{I}_2$ を含む溶液1.7gを添加した。それ以後の処理および安定なカチオン基の分離は、実施例2記載のようにして行つた。暗緑色結晶が得られた。収率は88%であつた。

次に、実施例1記載の方法により、ナフタレンのアニオン基のナトリウム塩を製造した。

実施例12記載の方法で精製および乾燥を行つ

たジメトキシエタン中に乾燥 $\text{LiClO}_4$ を溶解することによつて電解液を調製した。

この所定電解液中に、N, N'-ジメチルフェナジンのカチオン基の過塩素酸塩およびナフタレンのアニオン基のナトリウム塩を溶解し、得られた溶液を化学的電源の活性溶液として用いた。

#### 実施例 / 4

本発明の / つの化学的電源は次のものからなる：

陰極活物質 - 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(2', 6'-ジ-tert-ブチルキノベンジル)フェノキシカルビノキシルの安定な電気的中性基。

陽極活物質 - ナフタレンの安定なアニオン基、

電解液 - 溶存 $\text{NaClO}_4$ (濃度 0.5 モル / l) を含有するテトラヒドロフラン。

該化学的電源を次のようにして製造した。

最初に、方法 A および B によつてフェノールを酸化することにより、電気的中性基カルビノキシルを製造した。

方法 A. 乾燥ジエチルエーテル 300 ml に 10 g の量のビス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-

-オキシフェニル)メタンを溶解した。得られた溶液に、20 分間アルゴンを吹き込んだ後、強力に攪拌しながら、100 g の $\text{PbO}_2$ を添加した。攪拌を2時間続行した後、溶液をガラスフィルターでろ過し、ろ液を減圧下で蒸発させた。乾燥した残留物をベンタンから3回再結晶し、電気的中性基カルビノキシルの暗紫色結晶を得た。収率は91%であつた。

方法 B. 10 g の量のビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-オキシフェノール)メタンを300 ml のベンゼン中に溶解した。得られた溶液に、20 分間アルゴンを吹き込んだ後、250 ml の水中に70 g の $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を含むアルカリ性溶液を添加した。得られた混合物に、再びアルゴンを吹き込み、4 時間攪拌した。カルビノキシルを含むベンゼン層を分離し、減圧下で蒸発させ、得られた固体残留物をベンタンから3回再結晶して、カルビノキシルの暗紫色結晶を得た。収率は87%であつた。

ナフタレンのアニオン基のナトリウム塩である

陽極活物質の製造は、実施例 / 記載の方法で行つた。

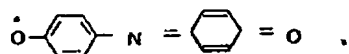
実施例 / 記載の方法で精製および乾燥を行つたテトラヒドロフラン中に乾燥 $\text{NaClO}_4$ を溶解することによつて電解液を調製した。

この所定電解液に、カルビノキシルおよびナフタレンのアニオン基のナトリウム塩を溶解し、得られた溶液を化学的電源の活性溶液として用いた。

#### 実施例 / 5

本発明の / つの化学的電源は次のものからなる：

陰極活物質 - 2, 2', 6, 6'-テトラ-tert-ブチルインドフェノキシルの安定な電気的中性基



陽極活物質 - ナフタレンの安定なアニオン基、

電解液 - 溶存 $\text{LiClO}_4$ (濃度 0.5 モル / l) を含有するテトラヒドロフラン。

該化学的電源の製造を次のようにして行つた。

最初に、インドフェノキシルの安定な電気的中性基を製造した。このために、対応するフェノー

ルを、実施例 / 記載の方法により、出発反応物質の比率は実施例 / 4 と同じにして酸化した。2, 2', 6, 6'-テトラ-tert-ブチルインドフェノキシルの電気的中性基の暗褐色結晶が得られた。収率は88%であつた。

次に、実施例 / 記載の方法によつて、ナフタレンのアニオン基のナトリウム塩を製造した。

実施例 / 記載の方法で精製および乾燥を行つたテトラヒドロフラン中に乾燥 $\text{LiClO}_4$ を溶解することによつて電解液を調製した。

この所定電解液に、2, 2', 6, 6'-テトラ-tert-ブチルインドフェノキシル基およびナフタレンのアニオン基のナトリウム塩を溶解し、得られた溶液を化学的電源の活性溶液として用いた。

実施例 / ~ / 5 記載の溶液を含む化学的電源に於て、起電力および放充電サイクル数のようなパラメーターを測定した。実施例 / ~ / 7 記載の化学的電源の試験結果を第 / 表に示した。第 / 表中には、米国特許第 3, 578, 500 号記載の化学的電源の同様なパラメーターを比較のために示してある。



実施例8～15記載の溶液を含む化学的電源の起電力および放充電サイクル数の値は、実施例1～7に関する第1表記載の限界内に入るもので、表には示していない。

第 1 表

実施例	1	2	3	4	5	6	7	米国特許第 3,578,500号
起電力、 ボルト	3.8～ 4.7	3.8～ 4.6	3.7～ 4.5	3.6～ 4.4	3.5～ 4.3	3.7～ 4.1	3.2～ 4.1	2.0～ 4.0
放充電サ イクル数	100	1200	600	300	100	60	600	1～8
10mA/cm <sup>2</sup> で放電する 際の活物質 の利用率、%	100	100	100	100	100	100	100	90

- \* ここに示した放充電サイクル数は実験終了時の数値を示すものであり、この数値はずつと大きくなる可能性がある。

以上、本発明を特別な実施例で説明したが、本発明に於て、特許請求の範囲に記載した本発明の精神および範囲から逸脱することなく数多くの変化や変形を行うことができる。

## 第1頁の続き

②発明者 キム・セメノヴィツチ・イサグ  
ロフ  
ソヴィエト連邦キエフ・ブール  
ヴァール・レシ・ウクラインキ  
5 ケーヴィ142